

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шакун А.Н. Низкотемпературная технология изомеризации Изомалк 2 – Оптимальное техническое решение при производстве экологически чистых автобензинов // Матер. VII Междунар. конф. и выставки по технологиям нефтепереработки России и стран СНГ. – г. Москва, 27–28 сентября 2007 г. – М., 2007. – С. 35–38.
2. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти – СПб.: Химиздат, 2009. – 368 с.
3. Ким С.Ф., Чеканцев Н.В. Оценка эффективности различных технологических схем процесса изомеризации пентан-гексановой фракции с применением метода математического моделирования // Химия и химическая технология в XXI веке: Матер. X Юбилейной Всеросс. конф. студентов и аспирантов. – г. Томск, ТПУ, 13–15 мая 2009 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – С. 224–225.
4. Чеканцев Н.В., Кравцов А.В., Дуброва Т.В. Формализованный механизм превращений углеводородов пентан-гексановой фракции на поверхности бифункциональных Pt-катализаторов изомеризации // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 312. – № 3. – С. 34–37.
5. Чеканцев Н.В. Совершенствование процесса изомеризации пентан-гексановой фракции методом математического моделирования // Наука. Технологии. Инновации: Матер. Всеросс. научная конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – г. Новосибирск, НГТУ, 6–9 декабря 2007. – Новосибирск: НГТУ, 2007. – С. 110–113.
6. Литвак Е.И., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Чеканцев Н.В. Исследование влияния структуры химико-технологической системы на эффективность изомеризации пентан-гексановой фракции с использованием математической модели процесса // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 316. – № 3. – С. 63–68.
7. Везилов Р.Р., Везилов Н.Р., Халиков Д.Е., Фасхутдинова М.Г. Рециркуляции пентана в процессе изомеризации // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011. – № 10. – С. 15–16.

Поступила 05.03.2012 г.

УДК 544.23.057:621.3.048.81

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И КИНЕТИКА ИХ ИСПАРЕНИЯ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ ПРОПИТОЧНЫХ СОСТАВОВ

С.Н. Шуликин, М.С. Шуликина, С.С. Марьин*

Томский политехнический университет

*ООО «Газпром трансгаз Томск»

E-mail: hupy@tpu.ru

Рассмотрены вопросы термодинамической совместимости растворителей с электроизоляционными пропиточными составами. Установлена взаимосвязь между растворяющей способностью органических растворителей полимерных пленок и их твердостью. Экспериментально получены кинетические кривые интенсивности испарения растворителя алкидно-меламинового лака МЛ-92 различной вязкости и при различных режимах термообработки.

Ключевые слова:

Межмолекулярные взаимодействия, пропиточные составы, растворители, интенсивность испарения, термообработка.

Key words:

Intermolecular interactions, insulating varnishes, solvents, intensity of evaporation, heat treatment.

Введение

Электроизоляционные пропиточные составы на основе модифицированных синтетических полимеров содержат в качестве растворителей и разбавителей горючие органические растворители. Для получения однородных отвержденных систем изоляции обмоток электрических машин из органорастворимых пленкообразующих композиций особое внимание необходимо уделять подбору растворителей, так как свойства данной системы зависят от термодинамической совместимости растворителей с полимерами и другими компонентами.

В то же время термодинамическая совместимость не является достаточным условием для получения оптимальных однородных структур. Процесс испарения растворителей при термообработке электротехнических изделий, пропитанных лаками,

имеет свои особенности, к которым следует отнести непрерывное нагревание изделия и пропиточного состава в процессе сушки; объемный характер испарения растворителей; неопределенность толщины лака и глубины его проникновения; сложность диффузии растворителей пропитанных лаком слоев обмоток и др. [2].

Материалы и методы исследования

Объектами исследования в работе является алкидно-меламиновый пропиточный состав МЛ-92. В качестве летучей части были использованы высококипящие органические растворители: *о*-, *м*-, *п*-ксилолы; уайт-спирит; изобутанол; ароматический растворитель АР-2, представляющий собой сольвент-нафта, толуол [3].

Для данных объектов были определены наиболее вероятные конформации, соответствующие

минимальным энтальпиям образования ($\Delta H_{\text{обр1}}$) молекул лаковой основы и ряда органических растворителей, а также наиболее вероятные структуры бинарных комплексов: лаковая основа – растворитель; растворитель – растворитель с соответствующими минимальными энтальпиями образования ($\Delta H_{\text{обр2}}$) [4]. С помощью программно-вычислительного комплекса «Cantera-1.7.1» произведены расчёты энтальпии межмолекулярных взаимодействий (ММВ) $\Delta H_{\text{ММВ}}$ выше перечисленных бинарных комплексов (табл.).

Таблица. Термодинамические свойства растворов и свойства отвержденных систем

| Растворитель | $\Delta H_{\text{ММВ}}$, кДж/моль | | Константа Хаггинса | Твердость по маятниковому прибору типа М-3 |
|--------------|------------------------------------|---------------------------------|--------------------|--|
| | «Растворитель – растворитель» | «Лаковая основа – растворитель» | | |
| о-ксилол | 19,416 | 19,643 | 0,208 | 0,40 |
| м-ксилол | 24,160 | 24,813 | 0,210 | 0,40 |
| п-ксилол | 27,185 | 17,594 | 0,327 | 0,48 |
| уайт-спирит | 25,724 | 38,265 | 0,036 | 0,64 |
| изобутанол | 29,024 | 54,047 | 0,021 | 0,58 |
| АР-2 | 15,361 | 13,342 | 0,565 | 0,36 |
| толуол | 26,173 | 46,782 | 0,024 | 0,68 |

Энтальпия ММВ бинарного комплекса «лаковая основа – лаковая основа» $\Delta H_{\text{ММВ}} = 29,621$ кДж/моль.

На основе расчетных результатов моделирования все выбранные для лака МЛ-92 растворители в первом приближении классифицированы на высокой растворимости (группа 1) и низкой (группа 2). К растворителям группы 1 можно отнести уайт-спирит, толуол и изобутанол (табл.), так как для данных растворителей преобладают ММВ «лаковая основа – растворитель» над ММВ «растворитель – растворитель». Напротив, преобладающее межмолекулярное взаимодействие «растворитель – растворитель» при использовании о-, м-, п-ксилолов, а также АР-2 указывает на низкую их растворяющую способность лаковой основы электроизоляционного пропиточного состава МЛ-92. Так же необходимо отметить, что растворяющая способность растворителя зависит от энтальпии ММВ лаковой основы (для пропиточного состава МЛ-92 модифицированная глифталевая и меламиноформальдегидная смолы), чем больше разница $\Delta H_{\text{ММВ}}$ «растворитель – растворитель», «лаковая основа – растворитель», «лаковая основа – лаковая основа» тем выше растворяющая способность растворителя.

Используя данные по термодинамической совместимости лаковой основы с выбранными высококипящими органическими растворителями, были составлены пленкообразующие системы, получены адгезированные полимерные пленки на алюминиевой подложке и изучена твердость полимерных покрытий. Пленкообразующие системы состояли из 70 % лаковой части и 30 % высококипящих органических растворителей. Адгезированные пленки получали на алюминиевой подложке: лак

наносился двумя слоями – первый перед повторным окунанием и второй перед горячей сушкой выдерживался при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 15...20 мин, покрытие отверждалось при температуре 115...120 $^\circ\text{C}$ в течение 6 ч. Твердость оценивалась по числу колебаний маятника (маятниковый прибор типа М-3), установленному на покрытие, нанесенное на алюминиевую подложку [5].

С целью практической оценки термодинамической совместимости бинарных систем «лаковая основа – растворитель» были изучены их реологические свойства. Вискозиметрические исследования проводили в вискозиметре Уббелюде (автоматический минивискозиметр miniAV).

Известно, что величина вязкости раствора полимеров зависит от природы полимера и термодинамического качества растворителя и соответственно формы и размера макромолекулы. Для случая разбавленных растворов применяется уравнение Хаггинса, позволяющее определить вискозиметрическую константу Хаггинса K_x , являющуюся мерой взаимодействия полимера с растворителем [6]:

$$\eta_{\text{уд}}/C = [\eta] + K_x C[\eta]^2,$$

где $\eta_{\text{уд}}/C$ и η – приведенная удельная и относительная вязкость раствора; C – концентрация растворителя.

Величина K_x зависит от молекулярной массы и свойств системы полимер – растворитель и может служить характеристикой интенсивности взаимодействия полимера с растворителем. Значение K_x возрастает с ухудшением термодинамического качества растворителя и уменьшается с понижением температуры.

Методом вискозиметрии были определены константы Хаггинса (таблица) для выше перечисленных бинарных систем. Почти во всех случаях наблюдается хорошее согласование рассчитанных и экспериментально полученных данных. Растворители, обладающие высокой совместимостью в термодинамическом смысле, для пропиточного состава МЛ-92, выявленные при использовании расчетного метода имеют, как правило, низкие значения констант Хаггинса (толуол, уайт-спирит). Растворители, относящиеся к группе 2 по теоретическим расчетам, ограничено растворяют лаковую основу.

При изучении твердости адгезированных полимерных пленок, полученных на основе исследованных композиций, установлена корреляция между растворяющей способностью органических растворителей и твердостью полимерных пленок. Выше твердость в пленках, полученных при использовании в качестве летучей части растворителей группы 1. Использование растворителей низкой растворимости, например, ароматического растворителя АР-2, о-ксилола приводит к уменьшению твердости покрытия (табл.), что обусловлено ухудшением термодинамической совместимости пленкообразующей системы в процессе испарения

растворителей и перераспределением компонентов лаковой основы.

Для изучения кинетики испарения растворителей из пропиточного состава исследованы температурные зависимости изменения массы растворов от времени термообработки при варьировании температуры и вязкости. Исследования проводились на макетах, имитирующих паз электродвигателя, конструкция которых позволяет создать условия проникновения пропиточного состава, как в реальной обмотке электрической машины, и учитывает особенности испарения растворителей из глубинных слоев. Макет представляет собой стеклянную трубку, в которую помещены пары эмалированных проводов, связанные между собой.

Растворитель – толуол, пропиточный состав – МЛ-92 с различной условной вязкостью. Пропитка осуществлялась капельно-струйным методом с предварительным подогревом макетов до температуры 50 °С в течение 15 мин, термообработка осуществлялась при температуре 80, 100, 120 °С в течение 3 ч.

Определение изменения массы пропиточного состава в процессе термообработки проводилось до момента времени, при котором наблюдается стабилизация значения массы при помощи специальных аналитических весов типа CAUW 120D с момента установки образца с пропиточным составом в термошкаф (шкаф сушильный ШС-40-ПЗ «К»).

По результатам экспериментов были получены зависимости изменения массы пропиточного состава различной вязкости ΔP от времени при различных режимах термообработки, рисунок.

Из рисунка видно, что изменение массы пропиточного электроизоляционного состава МЛ-92 в процессе термообработки идет по нелинейному закону. В первый момент времени идет наиболее интенсивное снижение массы (увеличение ΔP) пропиточного состава из-за наибольшей концентрации растворителя. Далее наблюдается наиболее плавное снижение массы пропиточного состава, обусловленное увеличением концентрации пленкообразователя у поверхности и, следовательно, плотности поверхностного слоя. Вязкость системы постепенно увеличивается, что замедляет процесс испарения растворителя. Далее система теряет текучесть сначала у поверхности, а затем глубже; возникает градиент температур. Этот момент можно считать началом пленкообразования раствора.

В процессе термообработки на первой стадии испарение растворителя происходит из жидкой пленки пропиточного состава (наиболее интенсивное испарение), а на второй стадии (пленкообразования), растворитель удаляется уже из частично сформировавшегося покрытия. На второй стадии пленкообразования удаление растворителя из формирующегося покрытия определяется диффузией. В этот момент идет более медленное изменение массы пропиточного состава.

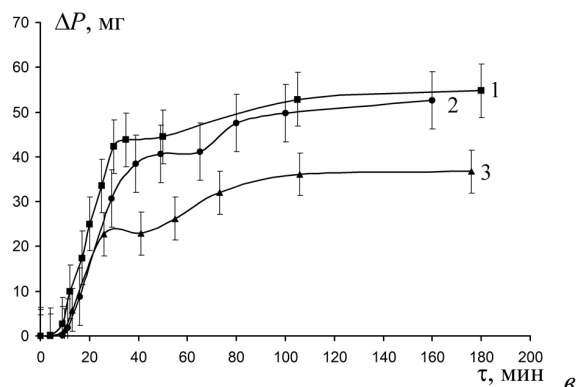
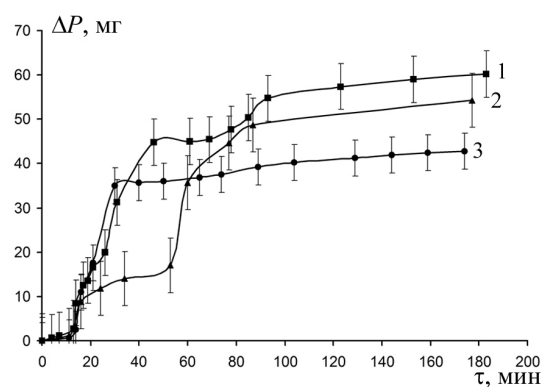
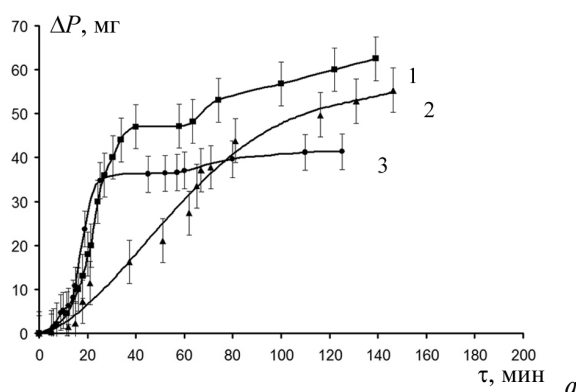


Рисунок. Изменение массы макетов, пропитанных составом МЛ-92 условной вязкости по ВЗ-246: а) 21; б) 34; в) 50 с в зависимости от времени термообработки при: 1) 100; 2) 80; 3) 120 °С

Максимальное удаление летучих происходит при температуре 100 °С. Это обусловлено конструкцией макета, имитирующего паз электродвигателя, и связанными с этим особенностями испарения растворителя из глубинных слоев моделируемой обмотки. При повышенной температуре термообработки пропиточного состава происходит частичное «запекание» поверхностной пленки, препятствующее выходу оставшегося растворителя.

В [2, 7] показано, что максимальная скорость испарения растворителей наблюдается при температуре 120 °С. Отличие результатов обусловлено тем, что в данных работах пропиточный состав наносился тонким слоем на металлическую подложку

ку, испарение растворителя в основном происходило с поверхности, температура термообработки (120 °С) незначительно превышает температуру кипения растворителей (толуол – 109,5...110,6 °С [8]), обеспечивая тем самым максимальное удаление летучих компонентов.

Выводы

1. Установлено, что органические растворители, обладающие высокой (в термодинамическом смысле) совместимостью (например, толуол, уайт-спирит, изобутанол) лаковой основы электроизоляционного пропиточного состава (например, МЛ-92), позволяют создавать отвержденные изоляционные системы большей твердости и гомогенности, чем растворители низкой растворяющей способностью (*о*-, *м*-ксилолы, АР-2 и др.).
2. Совместимость растворителей с лаковой основой пропиточного состава целесообразно определять расчетным путем через величину энталь-

пии межмолекулярных взаимодействий бинарных систем «растворитель – растворитель», «растворитель – лаковая основа».

3. Показано, что оценку завершенности процессов сушки следует производить по стабилизации весовой характеристики на уровне 80 % от начального состояния. Выбор режима термообработки обусловлен температурой кипения растворителя и классом нагревостойкости системы изоляции. Так, при термообработке изоляции обмоток электрических машин, пропитанных составом МЛ-92, средняя продолжительность сушки при 100...120 °С составит 40...60 мин.
4. Установлено, что максимальная скорость испарения растворителей наблюдается в начальный момент сушки при температурах 50...70 °С и скорости подъема температуры до 4 °С/мин.
5. Установлено, что вязкость пропиточного состава не влияет на скорость испарения растворителя, а лишь определяет его начальную концентрацию в объеме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов Н.Л. Надежность электрических машин. – М.: Издат. дом МЭИ, 2006. – 432 с.
2. Волошук А.Я., Кошмаров Ю.А., Андреев В.В., Поповский В.И. Влияние содержания растворителей в лаках на интенсивность их испарения при сушке пропитанных электроизделий // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1997. – № 6. – С. 97–99.
3. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Научный мир, 2007. – 576 с.
4. Кудинкина И.А., Ильин А.А., Индейкин Е.А., Ладинин М.Е. Отверждение полиэфирных композиций в присутствии различных растворителей // Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – № 8. – С. 53–55.
5. ГОСТ 13526-79. Лаки и эмали электроизоляционные. Методы испытаний. – М.: Из-во стандартов, 1991. – 31 с.
6. Геллер Б.Э., Геллер А.А., Чиртулов В.Г. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров. – М.: Химия, 1996. – 432 с.
7. Кошмаров Ю.А. Теоретические основы расчета взрывобезопасности электропечей периодического действия при сушке пропиточных лаков // Электротехника. – 1981. – № 10. – С. 53–56.
8. Справочник по электротехническим материалам / под ред. Ю.В. Корицкого, В.В. Пасынкова, Б.М. Тареева. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – Т. 1. – 367 с.

Поступила 20.09.2011 г.